Ueber die Einwirkung von Halogenverbindungen des Aluminiums auf halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

der

hohen naturwissenschaftlichen Facultät

der

Eberhard-Carl-Universität

zu

Tübingen

vorgelegt

von

Conrad Kerez

aus Zürich.

Tübingen, 1885.

Druck von Heinrich Laupp.

Meinem lieben Freunde

Herrn Dr. Georg Schröder

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0020

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer für seine Lehre und Leitung meinen innigsten Dank auszudrücken.

Herrn Prof. Dr. Carl Seubert sage ich für seine reichliche und liebenswürdige Hülfe meinen herzlichsten Dank.

Beim Studium der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf trockenes normales Propyljodid beobachtete B. Köhnlein [1] die Bildung grosser Mengen eines brennbaren Gases. Die Wiederholung des Versuches lieferte, nach mehrstündigem Erhitzen von 1,65 gr Aluminiumchlorid und 6,50 gr Propyljodid im zugeschmolzenen Rohre auf 130—140° C. eine braune halbflüssige Masse und über dieser eine helle, leichtbewegliche, durch Spuren von Jod schwach violett gefärbte Flüssigkeit. Die Wandung der Röhre über der Reaktionsmasse war mit zahlreichen, schön ausgebildeten Jodkrystallen besetzt.

Nach der Abkühlung des Rohres in einer Kältemischung wurde die Capillare aufgeblasen und unter starkem Drucke entwich ein Gas, während zugleich die helle, leichte Flüssigkeit ins Sieden gerieth und schliesslich ganz verschwand.

Durch die Analyse wurde das Gas als Propan erkannt; die Flüssigkeit war somit zweifellos verflüssigtes Propan.

In der wässrigen Lösung des Rückstandes fand sich Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff in dem Alu-

---

1) Inaug. Diss. Tübingen 1883; Berichte d. d. chem. Ges. **16**, 562.

minium äquivalenter Menge. Eine schwarze, mit leuchtender Flamme brennbare Schmiere blieb in Wasser und Säuren unlöslich zurück.

Bei weiterer Verfolgung dieser Reaktion zeigte sich, dass Isobutyljodid mit reinem, trockenem Aluminiumchlorid analog dem vorigen Versuche Butan (wahrscheinlich Isobutan) lieferte, während ein Versuch mit käuflichem, nicht völlig trockenem Aluminiumchlorid im Wesentlichen Butylen und Jodwasserstoff ergab. Aehnlich hatte schon Gustavson [1]) aus Aluminiumbromid und Isobutylbromid Butylen und Bromwasserstoff erhalten.

Köhnlein erhielt ferner noch durch fünfstündiges Erhitzen von Aluminiumchlorid mit Jodäthyl im Rohre auf 140—150° C. Aethan. Es erschien hierdurch diese Umsetzung geeignet zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen der Reihe C^nH^{2n+2}.

Es spaltet wahrscheinlich das Chloraluminium zunächst von dem einen Theile des Alkyljodids Jodwasserstoff ab, der seinerseits bei der erhöhten Temperatur und gesteigertem Druck reducirend auf den Rest der Masse einwirkt.

Ich habe nun auf die Veranlassung des Herrn Prof. Lothar Meyer unternommen, die Abhängigkeit der Reaktion von Druck und Masse, sowie das Verhalten des Aluminiumbromids und -jodids unter analogen Verhältnissen zu untersuchen.

Bezüglich des Aluminiumjodids liegt eine Beobachtung von Gustavson [2]) vor, wonach sich das-

1) Berichte d. d. chem. Ges. 13, 157.
2) Berichte d. d. chem. Ges. 9b, 1607.

selbe mit C^6Cl^6 und C^2Cl^4 selbst in der Wärme nicht umsetzt, mit C^2Cl^6 dagegen leicht in Wechselwirkung tritt, zum Theil nach der Gleichung:

$$3C^2Cl^6 + Al^2J^6 = 3C^2Cl^4 + Al^2Cl^6 + 3J^2.$$

Das frei gewordene Jod findet sich zum Theil wieder gebunden in einer amorphen, sehr kohlehaltigen Masse, wie dies auch Köhnlein in den oben erwähnten Versuchen beobachtet hat.

Das Chlorid, Jodid und Bromid des Aluminiums, deren thunlichste Reinheit erwünscht war, wurden in folgender Weise erhalten.

Die Darstellung von Chloraluminium geschah in bekannter Weise durch Einwirkung von Chlor in der Glühhitze auf ein Gemisch von Aluminiumoxyd und Kohle. Letzteres war durch Glühen eines zu Kugeln geformten Gemenges von Aluminiumhydroxyd mit Kienruss und Stärkekleister erhalten und wurde in ein Porzellanrohr eingefüllt, an dessen eines Ende eine weite Glasröhre dicht angesetzt war. Dieselbe wurde durch Ausziehen in bestimmten Abständen verjüngt und nach beendigter Sublimation die Röhrenstücke mit dem Aluminiumchlorid sofort abgeschmolzen und aufbewahrt.

Für das Aluminiumjodid benützte ich die Vorschrift R. Webers[1]) mit einigen zweckmässig erscheinenden Abänderungen.

Ich wandte auf 5 gr Aluminiumfeile etwas weniger als die theoretisch berechnete Menge, nämlich 41 gr, Jod an, das durch Stehen über Schwefelsäure vorher getrocknet worden war.

1) Poggendorff, Ann. d. Chemie u. Phys. 101, 459.

In eine nicht zu dünnwandige Glasröhre wurde nun ein Theil der Aluminiumfeile gegeben, eine entsprechende Menge Jod zugefügt und durch gelindes Erwärmen die Vereinigung der beiden Substanzen bewirkt. Dieselbe erfolgt mit grosser Lebhaftigkeit und unter Feuererscheinung. Allmählig wird die ganze Menge der beiden Stoffe in dieser Weise verbunden, die Röhre luftleer gepumpt und zugeschmolzen. Es gelingt nun durch vorsichtiges Erhitzen, das Jodid von einem Ende der Röhre nach dem andern, durch eine Verjüngung geschiedenen, hinüber zu sublimiren.

Das Aluminiumbromid wurde gleichfalls im Wesentlichen nach den Angaben von R. Weber [1]) dargestellt.

Auf 5 gr Aluminiumfeile gelangten 38^{cc} (= 12,08 gr) Brom zur Verwendung. Das Metall wurde in eine an einem Ende zugeschmolzene, starkwandige Glasröhre gebracht, die Röhre etwa 30 cm über dem Metall knieförmig gebogen und der offene längere Schenkel der Röhre an mehreren Stellen ausgezogen, um das nachherige Abschmelzen mehrerer Röhrenstücke vorzubereiten.

Zur Ausführung des Versuches bettete ich das untere Röhrenstück mit dem Metall in Sand und zwar in solcher Lage, dass der offene, längere Schenkel vertikal aufrecht zu stehen kam.

In denselben wurde ein Trichterchen mit sehr langer, dünner, durch die Verjüngungen bis zum Knie reichender Trichterröhre eingesetzt, und nun das Brom aus einer Bürette tropfenweise zugegeben. Die Ver-

1) Poggendorff, Ann. d. Chemie u. Phys. 103, 259.

einigung erfolgt auch hier unter Feuererscheinung und so bedeutender Wärmeentwicklung, dass das entstandene Bromid flüssig bleibt. Da das verwendete Aluminiummetall ziemlich kohlehaltig war, musste eine Reinigung des Produktes vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke war beim Ausziehen der Röhre zwischen dem Knie und der ersten Verjüngung ein Pfropfen Glaswolle eingelegt worden. Nach dem Auspumpen und Zuschmelzen des Rohres wurde das Aluminiumbromid geschmolzen und mittelst entsprechenden Neigens des Rohres durch die Glaswolle in den leeren Schenkel hinüber filtrirt. Schliesslich wurden die Röhrenstücke mit dem gereinigten Produkte abgeschmolzen.

Zur Darstellung von normalem Propyljodid wurden 15 gr rother Phosphor mit 140 gr Propylalkohol übergossen und allmählig 250 gr Jod eingetragen, nach einiger Zeit abdestillirt, das Produkt gewaschen, getrocknet und rektifizirt. Normales Propylchlorid war mir aus der hiesigen Präparatensammlung überlassen worden.

Die in Wechselwirkung zu setzenden Substanzen wurden in abgewogener Menge in ein starkwandiges Glasrohr, sogenanntes Bombenrohr, gebracht. Um die vorzeitige Einwirkung zu verhindern, brachte ich dieselben getrennt in kleine, sehr dünnwandige Glasröhrchen und schmolz diese nach möglichst vollständiger Füllung zu. Zur Abhaltung der Feuchtigkeit bei der vorzunehmenden Einfüllung geschah dieselbe in einem Glaskasten, dessen Luft durch eingestelltes Chlorcalcium oder durch concentrirte Schwefelsäure ge-

trocknet war, während zwei seitliche Oeffnungen das Einführen der Hände und somit das Arbeiten im trockenen Raum gestatteten.

Nachdem die kleinen Gefässe mit den für den jeweiligen Versuch bestimmten Verbindungen gewogen waren, wurden sie in die sorgfältig getrocknete Bombenröhre gegeben und diese mittelst einer Wasserstrahlpumpe luftleer gemacht. Zu diesem Zwecke war die Röhre zunächst zu einem Schlauchansatze verjüngt, hinter diesem zur Capillare ausgezogen und nach dieser abermals ein Schlauchansatz angebracht. Ueber letzteren konnte der zur Pumpe führende dickwandige Schlauch geschoben und nach erreichtem Auspumpen die Capillare abgeschmolzen werden. Durch einen kurzen, kräftigen Ruck liessen sich die kleinen Gefässe zertrümmern, so dass ihr Inhalt sich mischte. Zur Unterstützung der Einwirkung wurden die Röhren auf die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Temperaturen erhitzt. Es diente hierzu ein Bombenofen in der von Herrn Professor Lothar Meyer [1]) angegebenen Form, verbunden mit einem von demselben später beschriebenen Regulator [2]). Es gelang ohne Mühe, die Temperatur stundenlang innerhalb weniger Grade konstant zu erhalten.

Zur Bestimmung der gebildeten Gasmengen wurde die in einer Kältemischung aus gestossenem Eis und Kochsalz sorgfältig in ihrer ganzen Länge gekühlte Röhre mittelst eines starkwandigen Gummischlauches mit der oberen Oeffnung eines kleinen, mit destillirtem

1) Berichte d. d. chem. Ges. **16**, 1090.
2) Berichte d. d. chem. Ges. **17**, 480.

Wasser gefüllten Glasgasometers (Bunsen's Quecksilbergasometer) in Verbindung gesetzt. Dasselbe trug eine aufgeätzte Millimetertheilung und war vorher auskalibrirt worden. Zur Verbindung der Röhre mit dem Gasometer wurde der an letzterem befestigte Schlauch mit Wasser gefüllt und vorsichtig über die Capillare und über den oben erwähnten ersten Schlauchansatz gestreift. Es erwies sich als nothwendig, den Schlauch an seinen Ansatzstellen mit Kupferdraht festzuschnüren, da der starke Gasdruck beim Oeffnen der Röhre denselben ohne diese Vorsorge stets abstreifte. Beim Abbrechen der Capillare im Schlauche durch Druck mit einer Rundzange entwich das Gas mit grosser Heftigkeit und konnte sein Gesammtvolum aus dem Stande des Wassers im Gasometer, sowie dem bekannten Volum der Röhre unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand sehr annähernd festgestellt werden.

Ein Theil der Gase wurde qualitativ und angenähert quantitativ untersucht, indem die Grösse ihrer Absorption durch rauchende Schwefelsäure mittelst der von Walther Hempel angegebenen Apparate festgestellt wurde.

Grössere Schwierigkeit bot die Analyse des festen Reaktionsrückstandes, sowie der gebildeten Halogenwasserstoffsäuren. Es hinterblieb stets eine theerige Schmiere, die in keinem der zahlreich versuchten Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aethylenchlorid, sich auflösen wollte. Auch lange fortgesetzte Destillation mit Wasserdämpfen vermochte nicht alles freie Jod

aus dem Rückstande auszutreiben. Schliesslich gelang es, durch Natronlauge denselben aufzulösen, und ich schlug nunmehr folgendes Verfahren ein:

Die Bombenröhre wurde nach beendeter Reaktion mit einer Reihe von Absorptionsgefässen in Verbindung gesetzt, nämlich zwei dickwandigen Erlenmeyer'schen Bechern und an diese angefügt zwei U-Röhren, deren eine mit Glasstücken und Wasser, die zweite nur mit etwas Wasser beschickt war. Die beiden Becher, nach Art der Waschflaschen montirt, enthielten gemessene Mengen Normal-Natronlauge. Die in einer Kältemischung liegende Röhre wurde nun mit den Absorptionsapparaten in der oben für das Gasometer geschilderten Weise verbunden und sodann die Vorlagen mittelst der Wasserluftpumpe luftleer gepumpt. Nach Oeffnen der Röhre füllt das ausströmende Gas den leeren Raum der Absorptionsapparate. Durch allmähliges Oeffnen der Verbindung mit der Pumpe wird der ganze Apparat aufs Neue evacuirt und sodann durch Einströmen von Luft die Lauge in die Bombenröhre getrieben. Unter Erwärmung löst sich der Inhalt derselben zum grossen Theile auf und lässt sich nach Absprengen der Spitze leicht vollständig entfernen. Der Inhalt der Röhre sowie derjenige sämmtlicher Absorptionsgefässe wurde in einen Literkolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Es waren in dieser Lösung zu bestimmen: Die gebildeten freien Säuren, die Halogenverbindungen des Aluminiums und das frei gewordene Jod.

Erstere werden durch das Normal-Natron gemessen, indem je 1 Aequivalent Säure 1 Aequivalent

des Alkalis neutralisirte. Es war also nur nöthig, das nach dem Versuche noch übrig gebliebene Natron mit Normalsäure zu titriren und die so gefundene Menge von der ursprünglich zugesetzten abzuziehen.

Die Aluminiumverbindungen lösen sich, wenn wie im vorliegenden Falle Ueberschuss von Alkali angewendet wird, nach dem Schema:

$$Al^2Cl^6 + 12NaOH = Al^2(ONa)^6 + 6NaCl + 6H^2O.$$

Das freie Jod endlich bildet mit dem Ueberschuss an Natronlauge Jodnatrium und Hypojodit:

$$J^2 + 2NaOH = NaOJ + NaJ + H^2O$$

oder, wenn man die Existenz von Hypojoditen für nicht genügend erwiesen erachtet:

$$3J^2 + 6NaOH = NaJO^3 + 5NaJ + 3H^2O.$$

In beiden Fällen wird durch einen Ueberschuss von Säure alles frei gewesene Jod wieder in Freiheit gesetzt, denn

$$NaOJ + NaJ + 2HCl = 2NaCl + H^2O + J^2$$

oder auch

$$NaJO^3 + 5NaJ + 6HCl = 6NaCl + 3H^2O + 3J^2.$$

Verwendet man hierzu einen genau gemessenen Ueberschuss an Normalsäure, so sind die oben erwähnten alkalimetrischen Bestimmungen ebenfalls noch in der nämlichen Lösung ausführbar.

Je 50 oder 100^{cc} der zum Liter verdünnten alkalischen Lösung der Reaktionsprodukte wurden mit einem gemessenen Ueberschuss von Normal-Salzsäure versetzt, Stärkelösung als Indicator zugegeben und nun die blaue Flüssigkeit bis zur Entfärbung mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung versetzt. Eine Molekel

des letzteren ist äquivalent einem Atom Jod nach der Gleichung:

$$2\,[Na^2S^2O^3 + 5H^2O] + J^2 = Na^2S^4O^6 + 2NaJ + 10H^2O.$$

Die Produkte der Umsetzung haben somit keinen Einfluss auf die alkalimetrische Bestimmung.

Die entfärbte saure Flüssigkeit wurde nunmehr mit Phenolphtalein als Indicator versetzt und Normal-Natronlauge bis zum Eintritt der Rothfärbung zugegeben. Es wird die alkalische Reaktion auftreten, wenn alle freie Säure neutralisirt ist und wenn die Halogenverbindungen des Aluminiums eben unter Abscheidung von Aluminiumhydrat zerlegt sind nach der Gleichung:

$$Al^2J^6 + 6NaOH = Al^2(OH)^6 + 6NaJ.$$

Ein weiterer Zusatz von Natronlauge bildet das stark alkalische Natriumaluminat und bewirkt dadurch die Endreaktion:

$$Al^2(OH)^6 + 6NaOH = Al^2(ONa)^6 + 6H^2O$$

6 NaOH entsprechen einer Molekel Aluminiumsalz, das Aequivalent des letzteren ist demnach $\frac{m}{6}$, wenn m das Molekulargewicht bezeichnet, also 1 Aeq. $= \frac{1}{6}$ (Al^2Cl^6) $= Al\frac{1}{3}Cl^1$. Wie leicht ersichtlich, vermag die alkalimetrische Bestimmung nicht zu entscheiden, ob ein Halogen an Wasserstoff oder an Aluminium gebunden ist, da das Verhalten gegen Normal-Alkali in beiden Fällen das gleiche ist. Die Titrirung ergab also stets die Summe der Säure, welche in dem Aluminiumsalze zugegen und derjenigen, welche aus der organischen Halogenverbindung entstanden war.

Einfluss des Druckes.

Um die Einwirkung des Druckes auf den Verlauf

der Reaktion zu ermitteln wurden zwei Röhren von sehr ungleicher Kapazität (64 und 22,4^{cc}) mit den gleichen Mengen Aluminiumchlorid und Propyljodid beschickt und zehn Stunden lang auf 130^{0} erhitzt.

Versuch a. (Röhre von 64^{cc} Inhalt)

Angewandt Aluminiumchlorid 1,29 gr
Propyljodid 2,00 »

Nach dem Oeffnen der Röhre fand sich
Gas im Gasometer 155^{cc}
In der Röhre 64^{cc}
gesammte Gasmenge 219^{cc} (bei 16^{0} und 734,1^{mm} Barometerstand) auf 0^{0} und 0,76^{m} Druck reduciert = 0,3924 gr.

Versuch b. (Röhre von 22,4^{cc} Rauminhalt)

Angewandt Aluminiumchlorid 1,29 gr
Propyljodid 2,00 »

t = 17,5^{0}, Barometerstand = 728,3^{mm}
Im Gasometer 190,2^{cc}
In der Röhre zurückgeblieben 22,4^{cc}
Gesammtmenge 212,6^{cc} reduciert
= 0,3864 gr.

Das entwickelte Gas erwies sich in beiden Fällen als Propan, indem es mit leuchtender Flamme brannte, im Hempel'schen Apparate aber durch rauchende Schwefelsäure keine Absorption erlitt.

Das Ergebniss der beiden Versuche ist, dass die Verschiedenheit des Druckes keine erhebliche Einwirkung auf die Menge des entwickelten Gases und damit auf den Verlauf der Reaktion ausübte.

Doch dürfte dieses Verhalten nur von einer gewissen Druckgrösse an gelten, denn bei erheblich nie-

derem Drucke verläuft die Reaktion, wie schon Köhnlein[1]) für das Isobutyljodid fand und wie unten für das Propyljodid gezeigt werden soll, nach der Gleichung:

$$C^3H^7J = C^3H^6 + HJ.$$

Der Jodwasserstoff bedarf also eines gewissen Druckes und wohl auch einer erheblichen Temperaturerhöhung, um die Reaktion:

$$C^3H^7J + HJ = C^3H^8 + J^2$$

zu Stande zu bringen; sind diese aber erreicht, so scheint eine weitere Steigerung des Druckes die Ausbeute an dem gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht zu vermehren.

Uebersichtlicher gestaltet sich das Resultat der Versuche, wenn man die angewandten Mengen in Aequivalenten, ausgedrückt in Milligrammen, angiebt. Diese Milligramm-Aequivalente, erhalten durch Division der Aequivalentzahl des betreffenden Körpers in die angewandte Gewichtsmenge in Milligrammen, soll in nachfolgendem mit mg-Aeq. bezeichnet werden. Die mg-Aeq. werden zweckmässig auf eine gemeinschaftliche Grösse bezogen und wurde die Zahl 100 als Ausdruck für die Menge des halogensubstituirten Kohlenwasserstoffes gewählt.

Die beiden vorstehenden Versuche ergeben hiernach:

Aluminiumchlorid in Versuch a und b $\frac{1290 \text{ mg}}{Al\frac{1}{3}Cl^1 = 44{,}47}$

$= 29{,}01$ mg-Aeq. $Al\frac{1}{3}\,Cl^1$

---

1) Dessen Dissertation S. 35.

Propyljodid in Versuch a und b $\frac{2000 \text{ mg}}{C^3H^7J = 169{,}44}$

= 11,80 mg-Aeq. C^3H^7J

Propan in Versuch a . . . . . $\frac{392{,}4 \text{ mg}}{C^3H^8 = 43{,}91}$

= 8,94 mg-Aeq. C^3H^8

Propan in Versuch b . . . . . $\frac{386{,}4 \text{ mg}}{C^3H^8 = 43{,}91}$

= 8,80 mg-Aeq. C^3H^8.

oder bezogen auf 100 Aequivalente C^3H^7J

Versuch	C^3H^7J	$Al\frac{1}{3}Cl^1$	C^3H^8
a	100,0	245,8	75,73
b	100,0	245,8	74,57

Einwirkung von Halogenverbindungen des Aluminiums auf halogensubstituirte Propane.

A. Aluminiumchlorid und Propylchlorid.

a) Ein Vorversuch wurde in der Weise angestellt, dass

Propylchlorid 0,96 gr = 12,26 mg-Aeq. und
Aluminiumchlorid 2,30 gr = 51,72 » »

9 Stunden auf 126° erhitzt wurden. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein unangenehm riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, gemengt mit Salzsäure.

Das brennende Gas erwies sich als Propylen, da es von rauchender Schwefelsäure absorbirt wurde.

b) Es wurde sodann eine Röhre mit

Aluminiumchlorid 3,05 gr = 68,7 mg-Aeq. und
Propylchlorid 0,9 gr = 11,5 » »

beschickt und während zehn Stunden auf 128° erhitzt.

Im obern Theil des Rohres befanden sich nach dieser Zeit kleine weisse Krystalle. Nach weiterem zweistündigen Erhitzen auf 168° hatten sich die Krystalle vermehrt und bildeten prächtige, farblose, durchsichtige, hexagonale, anscheinend rhomboëdrische Tafeln, die aus Aluminiumchlorid bestanden.

Zur Bestimmung der Reaktionsprodukte mit Ausnahme des Propylens wurde die Röhre mit den oben geschilderten Absorptionsapparaten in Verbindung gesetzt und 200cc Normal-Natronlauge vorgeschlagen. Die Lösungen und Waschwässer aus den Apparaten wurden auf ein Liter verdünnt und zur Ausführung jeder Titrirung 100cc verwendet. Diese wurden mit 20cc Normal-Salzsäure versetzt und nach Zufügen von Phenolphtaleïnlösung als Indicator der Ueberschuss der Säure mit 8,0cc Normal-Natronlauge zurücktitrirt.

Uebersichtlicher werden die analytischen Ergebnisse, wenn man auf das ganze Volum der Lösung, also ein Liter berechnet, und die gefundenen Mengen in Milligrammäquivalenten ausdrückt. Jedes Kubikcentimeter einer Normallösung entspricht einem Milligrammäquivalent des durch dieselbe zu messenden Körpers, je 10cc einer $\frac{1}{10}$ Normallösung ebenso, da ja »Normallösungen« die betreffenden Aequivalente in Grammen im Liter, also im Kubikcentimeter das Milligrammäquivalent enthalten.

Für den vorliegenden Fall ergiebt sich:

Vorgelegt	200cc	n-NaOH
Zugegeben	200cc	n-HCl
Rest	—	—

Ueberschuss an Säure zurücktitrirt mit 80cc n-NaOH, demnach Halogenwasserstoff oder

Halogenaluminium	80	mg-Aeq.
Chloraluminium angewandt	68,7	» »
Chlorwasserstoff gebildet	11,3	mg-Aeq.

Aus 11,5 mg-Aeq. Propylchlorid sind demnach 11,3 mg-Aeq. Salzsäure frei geworden oder, wie man in Rücksicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler sagen kann, die Reaktion verlief quantitativ nach dem Schema:

$$C^3H^7Cl = C^3H^6 + HCl$$

	C^3H^7Cl	$Al\frac{1}{3}Cl^1$	HCl	C^3H^6
a)	100	421,74	—	nur qualitativ bestimmt
b)	100	597,4	98,26	—

B. Aluminiumchlorid und Propyljodid.

Je zwei Röhren wurden gleichmässig mit Aluminiumchlorid und Propyljodid beschickt und in einer derselben der entstandene Kohlenwasserstoff, in der andern die Halogene bestimmt.

Versuch I. a) Angewandt wurden

Propyljodid	5,01 gr	=	29,56 mg-Aeq.
Aluminiumchlorid	1,40 gr	=	31,5 » »

Die Röhre wurde 14 Stunden auf 120° erhitzt.

Im oberen Theile der Röhre fanden sich nach dieser Zeit Jodkrystalle, die Masse selbst war braun und schmierig.

Vorgelegt waren 200cc n-Natronlauge. Die Lösung in den Apparaten wurde auf 1 Liter verdünnt und je 50cc zur Titrirung verwendet. Nach Zugabe von 13,8cc n-Salzsäure wurden zur Bindung des freien Jods 7,7cc

$\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verbraucht, nach dem Zusatze von Phenolphtaleïnlösung 5,8^{cc} n-Natronlauge bis zum Eintritt der Rotfärbung.

Hieraus ergiebt sich:

Vorgelegt	200^{cc}	n-NaOH
Zugesetzt	276^{cc}	n-HCl
Ueberschuss	76^{cc}	n-HCl
Rücktitrirt mit	116^{cc}	n-NaOH
Acidität	40	mg-Aeq.
davon ab	31,5	mg-Aeq. $Al\frac{1}{3}Cl^1$
Jodwasserstoff	8,5	mg-Aeq.
154^{cc} $\frac{1}{10}$ n-$Na^2S^2O^3$ =	15,4	mg-Aeq. freies J.
Gesammtes Jod	23,9	mg-Aeq.
Propyljodid angewandt	29,56	mg-Aeq.
fehlen	5,66	mg-Aeg. J.

Versuch I. b) Angewandt wurden

Propyljodid 5,00 gr = 29,6 mg-Aeq. und

Aluminiumchlorid 1,50 gr = 30,5 » »

Nach 14stündigem Erhitzen auf 120^0 wurde die Röhre geöffnet und lieferte

im Gasometer	230,92^{cc}
Inhalt der Röhre und des Schlauches	122,00^{cc}
zusammen	352,92^{cc}

bei 16^0 und 726,4^{mm} Barometerstand.

Das Gas wurde im Hempel'schen Apparate durch rauchende Schwefelsäure nicht absorbirt und war somit Propan.

Obige 352,92^{cc} entsprechen 0,625 gr oder 14,23 mg-Aeq. Propan.

Versuch II. a) Angewandt wurden

Propyljodid 2,00 gr = 11,8 mg-Aeq. und

Aluminiumchlorid 1,00 gr = 22,49 » »

Die Röhre wurde 14 Stunden lang auf 120° erhitzt.

In den Absorptionsapparaten waren vorgelegt 200cc n-Natronlauge. Je 50cc der Lösung (1 Liter) wurden mit 10,0cc n-Salzsäure versetzt, das freie Jod mit 3,2cc $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfat, die überschüssige Säure mit 1,2cc n-Natronlauge titrirt.

Auf die ganze Lösung berechnet ergiebt dies

Vorgelegt	200cc n-NaOH	
Zugefügt	200cc n-HCl	
Rest	—	—
für die Acidität	24cc	n-NaOH
» » »	24	mg-Aeq., davon
für Aluminiumchlorid =	22,49	» »
Jodwasserstoff	1,51	» »
64cc $\frac{1}{10}$ n-$Na^2S^2O^3$ =	6,4	» » freies Jod
Gesammtes Jod	7,91	» »
Angewandtes Propyljodid	11,8	» »
fehlen	3,89	mg-Aeq. Jod.

Versuch II. b) Angewandt

Propyljodid 2,00 gr = 11,8 mg-Aeq. und

Aluminiumchlorid 1,00 gr = 22,49 » »

Die Röhre wurde gleichfalls 14 Stunden auf 120° erhitzt.

Im Gasometer aufgesammelt 42,32cc

Inhalt der Röhre und des Schlauches 130,00cc

zusammen 172,32cc

bei 11° und 737,5mm Barometerstand, entsprechend 0,316 gr oder 7,18 mg-Aeq. Propan, da auch dieses Gas durch rauchende Schwefelsäure nicht absorbirt wurde.

Versuch III. a) Angewandt

Propyljodid 7,55 gr = 42,3 mg-Aeq.

Aluminiumchlorid 1,00 gr = 22,5 mg-Aeq.

Das Rohr wurde während 14 Stunden auf 120° erhitzt.

In den Absorptionsapparaten waren vorgelegt 200cc n-Natronlauge. Je 50cc der auf 1 Liter gebrachten Lösung wurden mit 12cc n-Salzsäure versetzt, das freie Jod mit 10,2cc $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfat, die freie Säure mit 3,7cc n-Natronlauge gebunden.

Hieraus berechnet sich für die ganze Lösung:

Vorgelegt	200cc			n-NaOH
Zugefügt	240cc			n-HCl
Rest	40	mg-Aeq.		Säure
Neutralisirt mit	74	»	»	n-NaOH
Acidität	34	»	»	
davon ab	22,5	»	»	$Al\frac{1}{3}Cl^1$
Rest	11,5	»	»	HJ
204cc $\frac{1}{10}$ n-$Na^2S^2O^3$ =	20,4	»	»	freies Jod
Gesammt. Jod	31,9	»	»	
Propyljodid	42,3	»	»	
fehlen	10,4	mg-Aeq.		Jod.

Versuch III. b) Angewandt

Propyljodid 7,5 gr = 42,3 mg-Aeq. und

Aluminiumchlorid 1,0 gr = 22,5 » »

Die Röhre wird während 14 Stunden auf 120° erhitzt.

Im Gasometer aufgefangen	496cc
Inhalt der Röhre und des Schlauches	140cc
Im Ganzen Gas	636cc

bei 14° und 730,5mm Barometerstand, entsprechend 1,143 gr = 26,03 mg-Aeq. Propan, da auch hier das mit leuchtender Flamme brennende Gas durch rauchende Schwefelsäure nicht absorbirt wurde.

Versuch IV. Um zu entscheiden, ob Aluminiumchlorid aus normalem Propyljodid bei gewöhnlicher Temperatur Propan zu bilden vermöge, wurden

n-Propyljodid 3 gr = 17,71 mg-Aeq. und
Aluminiumchlorid 4,13 gr = 92,87 » »

in eine Röhre eingeschmolzen und dieselbe etwa sechs Monate sich selbst überlassen. Es hatte sich nach Verlauf dieser Zeit neben viel freiem Jod eine braune schmierige Masse gebildet. Beim Oeffnen der Röhre entwich Gas und zwar sammelten sich

im Gasometer 405,1^{cc}
in der Röhre blieben 53,0^{cc}
zusammen 458,1^{cc}

bei 23^{0} und 739,2^{mm} Barometerstand;

0.8081 gr = 19,28 mg-Aeq. C^3H^6.

Das Gas erwies sich nämlich bei der Analyse als Propylen, die Reaktion verlief also analog wie beim Isobutyljodid, das mit Chloraluminium bei gewöhnlicher Temperatur Butylen und Jodwasserstoff lieferte [1]). Demnach scheint auf die Bildung der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe aus denjenigen der Aethylenreihe durch Jodwasserstoff nach der Gleichung:

$$C^nH^{2n} + 2HJ = C^nH^{2n+2} + J^2$$

die Temperatur einen erheblichen Einfluss zu üben.

Eine weitere Versuchsreihe sollte entscheiden, welchen Einfluss die relativen Mengen der betreffenden Körper auf das Resultat der Reaktion ausüben, und ob die letztere als durch Massenwirkung oder durch Kontaktwirkung entstanden zu denken sei.

---

1) Köhnlein, Ber. d. d. chem, Ges. 16, 562.

Versuch V. Angewandt wurden

Propyljodid 6,01 gr = 35,47 mg-Aeq.

Aluminiumchlorid 0,98 gr = 22,04 » »

Schon nach dreistündigem Erhitzen auf 110° zeigte sich im Rohre flüssiges Propan und zahlreiche Jodkrystalle. Nach weiterem mehrstündigem Erhitzen auf die gleiche Temperatur wurde das Rohr geöffnet und gab (bei 24° und 733^{mm} Barometerstand) 570^{cc} oder 0,9936 gr = 22,63 mg-Aeq. Propan.

Versuch VI. Angewandt wurden

Propyljodid 8,19 gr = 48,34 mg-Aeq.

Aluminiumchlorid 0,88 gr = 19,79 » »

Nach vierstündigem Erhitzen auf 110° zeigte sich auch in diesem Rohre freies Jod, theils in Krystallen, theils in kompaktem Zustande und überdeckt mit einer dicken braunen Flüssigkeit, wohl einer Auflösung von Jod in flüssigem Propan. Das Erhitzen wurde fernere fünf Stunden fortgesetzt und nach dieser Zeit 738^{cc} (bei 16° und 736^{mm} Barometerstand) oder 1,32 gr = 30,06 mg-Aeq. Propan erhalten.

Versuch VII. Angewandt

Propyljodid 5,35 gr = 31,57 mg-Aeq.

Aluminiumchlorid 1,22 gr = 27,43 » »

Das Rohr wurde 7 Stunden lang auf 168° erhitzt; sein Inhalt zeigte sich nach dieser Zeit in ähnlicher Weise verändert, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Erhalten wurden 432^{cc} (bei 15° und 720^{mm} Barometerstand) oder 0,754 gr = 17,17 mg-Aeq. Propan.

Versuch VIII. Angewandt

Propyljodid 7,19 gr = 42,43 mg-Aeq.

Aluminiumchlorid 0,97 gr = 21,81 » »

Nach siebenstündigem Erhitzen auf 168° hatte sich der Inhalt der Röhre in ähnlicher Weise in seinem Aussehen verändert wie jener der andern Versuche.

Beim Oeffnen ergaben sich 779cc (bei 15° und 720mm Barometerstand) oder 1,376 gr = 31,34 mg-Aeq. Propan.

Das Ergebniss der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Propyljodid war somit folgendes:

Versuch	C^3H^7J	$Al\frac{1}{3}Cl^1$	J	HJ	C^3H^8	C^3H^6
I[a]	100	106,5	52,09	28,76	—	—
I[b]	100	100,3	—	—	48,03	—
II[a]	100	190,9	54,2	12,45	—	—
II[b]	100	190,9	—	—	60,84	—
III[a]	100	53,2	48,23	27,19	—	—
III[b]	100	53,2	—	—	61,47	—
V	100	62,1	—	—	63,8	—
VI	100	40,9	—	—	62,19	—
VII	100	86,9	—	—	54,38	—
VIII	100	51,4	—	—	73,85	—
IV	100	524,5	—	—	—	108,9

Die oben (S. 19) angeführten Versuche über den Einfluss des Druckes hatten ergeben:

a.	100,0	245,8	—	—	75,73	—
b.	100,0	245,8	—	—	74,57	—

In keinem Falle hatte somit die Bildung von Propan die theoretisch höchste Menge, d. i. nach der Gleichung:

$$8C^3H^7J = 7C^3H^8 + 4J^2 + 3C$$

sieben Achtel des angewandten, erreicht, sondern es

waren im höchsten Falle drei Viertel, in ungünstigsten nur die Hälfte des angewandten Propyljodides zu Propan umgesetzt, also höchstens $\frac{6}{7}$ und mindestens $\frac{4}{7}$ der berechneten Menge Propan erhalten worden. Die beste Ausbeute war sowohl bei bedeutendem Ueberschusse des Aluminiumchlorids über das Propyljodid (245,8 : 100) als bei ungenügender Menge des ersteren (51,4 : 100) erzielt worden, während das schlechteste Ergebniss von gleichen Aequivalenten beider Stoffe geliefert wurde. Die eingehaltenen Temperaturen steigen nicht mit der Höhe der Ausbeute, so dass dieselben keine Erklärung für dieselbe geben können; möglich wäre, dass die schnellere oder langsamere Erhitzung Einfluss auf den Verlauf der Reaktion hat.

C. Aluminiumbromid und Propylchlorid.

Ein Versuch, in welchem

Aluminiumbromid 2,3 gr = 25,89 mg-Aeq. (= 289,5)
und Propylchlorid 0,7 gr = 8,94 » » (= 100,0)

17 Stunden lang auf 123° erhitzt wurden, hatte ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas ergeben, das von rauchender Schwefelsäure absorbirt wurde und demnach Propylen war.

Versuch I. Es wurden

Aluminiumbromid 2,2 gr = 24,76 mg-Aeq.
und Propylchlorid 1,2 gr = 15 » »

während neun Stunden auf 140° erhitzt; die Masse war nach der Reaktion syrupdick, im oberen Theile der Röhre zeigten sich einige Tropfen Flüssigkeit.

Beim Oeffnen der Röhre ergab sich

Gas im Gasometer 174,26cc
In der Röhre 99,50cc
zusammen 273,76cc bei 19° und 740mm Barometerstand.

Das Gas wurde durch rauchende Schwefelsäure im Hempel'schen Apparate absorbirt und war somit Propylen; obige 273,76cc entsprechen 0,468 gr = 11,17 mg-Aeq.

Versuch II. Angewandt
Aluminiumbromid 2,74 gr = 30,9 mg-Aeq.
Propylchlorid 0,93 gr = 11,9 » »

In den Absorptionsapparaten wurden 200cc n-Natronlauge vorgelegt, die Lösung nach beendigter Reaktion auf 1 Liter verdünnt und je 100cc zur Titrierung benützt.

Zugegeben wurden 20,0cc n-Salzsäure und mit 4,4cc n-Natronlauge zurücktitriert. Das Auftreten von freiem Brom beim Ansäuern konnte nicht beobachtet werden.

Für die ganze Lösung ergiebt sich:
Vorgelegt 200cc n-NaOH
Zugefügt 200cc n-HCl
Rest — —

Zurücktitriert mit 44cc n-NaOH
Acidität = 44 mg-Aeq.
Aluminiumbromid 30,9 » »
Chlorwasserstoff 13,1 » »
Propylchlorid 11,9 » »
Differenz 1,2 mg-Aeq.

Auf Propylchlorid = 100 bezogen, ergaben beide Versuche:

Versuch	C^3H^7Cl	$Al\frac{1}{3}Br^1$	HCl	C^3H^6
I	100	160,8	—	72,84
II	100	259,7	110,1	—

D. Aluminiumbromid und Propyljodid.

Versuch I. Angewandt

Propyljodid 2,2 gr = 12,98 mg-Aeq.

Aluminiumbromid 3,6 gr = 40,52 » »

Das Rohr wird während 17 Stunden auf 123° erhitzt.

Nach dieser Zeit findet sich im Rohre ausser schön krystallisirten Aluminiumverbindungen eine braune Flüssigkeit und am obern Ende sehr wenig Jodkrystalle.

Beim Oeffnen des Rohres ergab sich:

Im Gasometer 188cc

Inhalt der Röhre und des Schlauches 110cc

Im Ganzen Gas 298cc

bei 16° und 0,7348mm Barometerstand, entsprechend 0,510 gr = 12,7 mg-Aeq. Propylen.

Ein Theil des Gases wurde durch einen Absorptionsversuch als Propylen erkannt, eine andere Probe unterwarf Herr Dr. Seubert der Analyse, deren Ergebniss von ihm an anderem Orte ausführlich mitgetheilt ist [1]).

Ich entnehme daraus die folgenden Daten:

Das Gas wurde im Gemenge mit Sauerstoff verpufft, in zwei Analysen bei stark vermindertem Drucke in dem von Lothar Meyer und Seubert a. a. O. beschriebenen Apparate, in einer dritten im Bunsen'schen Eudiometer.

Die Contraction verhielt sich zu der gebildeten Kohlensäure in

1) Liebig's Ann. 226, 108; Chem. Soc. J. 45, 595.

Analyse I wie 2,421 : 3
» II » 2,567 : 3
» III » 2,573 : 3

während die Theorie 2,500 : 3 verlangt. Das Gas war demnach fast reines Propylen.

Versuch II angewandt:

Aluminiumbromid 2,70 gr = 30,3 mg-Aeq.
Propyljodid 1,34 » = 7,9 » »

Der Inhalt der Absorptionsapparate, in denen wie früher 200cc n-Natronlauge vorgelegt waren, wurde nach beendigter Reaktion auf ein Liter verdünnt und je 100cc zur Titrirung verwendet.

Nach Zusatz von 23cc n-Salzsäure waren zur Bindung des freien Jodes 3,5cc $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfat, nach Zusatz von Phenolphtaleïnlösung 6,6cc n-Natronlauge zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich.

Dies ergiebt für die ganze Lösung:

Vorgelegt	200cc n-NaOH
Zugegeben	230cc n-HCl
Ueberschuss	30cc n-HCl
rücktitrirt mit n-NaOH	66cc
Acidität	36 mg-Aeq.
Aluminiumbromid	30,3 » »
Jodwasserstoff	5,7 » »
35cc $\frac{1}{10}$ n-$Na^2S^2O^3$ =	3,5 » » freies J
Gesammt-Jod	9,2 mg-Aeq.
Propyljodid	7,9 » »
Differenz	1,3 » »

Versuch	C^3H^7J	$Al\frac{1}{3}Br^1$	J	HJ	C^3H^6
I	100	312,1	—	—	97,81
II	100	383,5	44,30	72,15	—

E. Aluminiumjodid und Propylchlorid.

Versuch I. Angewandt:

Aluminiumjodid 3,25 gr = 23,96 mg-Aeq.
Propylchlorid 1,25 » = 15,97 » »

Nach achtzehnstündigem Erhitzen auf 118° hatten sich im Rohre wenige Krystalle einer Aluminiumverbindung und etwas freies Jod neben der braunen Reaktionsmasse gebildet.

Beim Oeffnen der Röhre ergab sich Gas

im Gasometer	299cc
in der Röhre	57cc
zusammen	356cc

bei 24° und 0,m7356 Barometerstand.

Dies entspricht, da das Gas durch seine Absorption mittelst Schwefelsäure als Propylen erkannt wurde, 0,595 gr = 14,2 mg-Aeq. C^3H^6.

Versuch II. Angewandt:

Aluminiumjodid 3,10 gr = 22,86 mg-Aeq.
Propylchlorid 1,05 » = 13,4 » »

In den Absorptionsapparaten 200cc n-Natronlauge. Nach beendigter Reaktion wurden die Lösungen auf ein Liter verdünnt und je 100cc zur Titrirung verwendet. Dieselben wurden mit 23cc n-Salzsäure und Stärkekleister versetzt, das ausgeschiedene Jod durch 7,45cc $\frac{1}{10}$-Natriumthiosulfat gebunden und nach Zusatz von Phenolphtaleïnlösung mit 5,8cc n-Natronlauge auf rot titrirt. Dies ergiebt für die ganze Menge der Lösung:

Vorgelegt	200cc n-NaOH
Zugegeben	230cc n-HCl
Ueberschuss	30cc n-HCl

rücktitrirt mit	58,0cc n-NaOH	
Acidität	28,0 mg-Aeq.	
Aluminiumjodid	22,86 mg-Aeq.	
74,5cc $\frac{1}{10}$n-$Na^2S^2O^3$	7,45 » »	freies J
gebundenes Jod	15,41	

Acidität	28,0 mq-Aeq.
» durch gebundenes Jod	15,41 » »
Acidität durch gebundenes Chlor	12,59 » »
Propylchlorid	13,4 » »
Differenz	0,81 » »

Auf Propylchlorid = 100 berechnet, ergiebt sich:

Versuch	C^3H^7Cl	$Al\frac{1}{3}J^1$	J	HCl	C^3H^6
I	100	150,0	—	—	88,91
II	100	170,6	55,60	93,96	—

Es wird hiernach wohl alles Propylchlorid zerlegt nach der Gleichung $C^3H^7Cl = C^3H^6 + HCl$. Die Salzsäure macht aus Al^2J^6 Jodwasserstoff frei, der etwa zu einem Drittel sein Jod abscheidet, ohne jedoch Reduktion zu Propan zu bewirken.

F. Aluminiumjodid und Propyljodid.

Versuch I. Angewandt:

Aluminiumjodid	3,6 gr = 26,54 mg-Aeq.
Propyljodid	2,1 » = 12,39 » »

Nach neunstündigem Erhitzen auf 123° war die Masse fest und tief braunschwarz geworden, während sich viele Jodkrystalle abgeschieden hatten. Beim Oeffnen der Röhre ergaben sich an Gas

im Gasometer	146,7cc
in der Röhre	150,0cc
zusammen	296,7cc

bei 16° und 0,m7342 Barometerstand oder, da das Gas durch sein Verhalten zu rauchender Schwefelsäure sich als Propylen zu erkennen gab, 0,507 gr = 12,1 mg-Aeq. C^3H^6.

Versuch II. Eine weitere Röhre wurde beschickt mit:

Aluminiumjodid 3,35 gr = 24,7 mg-Aeq.
Propyljodid 1,35 » = 8,0 » »

Die Röhre wurde zehn Stunden auf 128° erhitzt.

In den Absorptionsapparaten waren 200cc n-Natronlauge vorgelegt, nach beendigter Reaktion wurde die Lösung verdünnt und auf ein Liter gebracht. Zur Titrirung wurden je 100cc verwendet. Dieselben wurden mit 23cc n-Salzsäure versetzt, das freie Jod mit 12,0cc $\frac{1}{10}$n-Natriumthiosulfatlösung titrirt und nach Zusatz von Phenolphtaleïnlösung mit 5,0cc n-Natronlauge der Eintritt der alkalischen Reaktion erzielt.

Daraus berechnet sich für die ganze Menge der Lösung:

Vorgelegt	200cc n-NaOH
Zugefügt	230cc n-HCl
Ueberschuss	30cc n-HCl
rücktitrirt mit	50cc n-NaOH
Acidität	20 mq-Aeq.

Angewandt:

Aluminiumjodid	24,7 mg-Aeq.
Propyljodid	8,0 » »
Summe des Jodes	32,7 » »
120cc $\frac{1}{10}$ n-$Na^2S^2O^3$ (freies Jod)	12,0 » »
ber. Acidität des geb. Jodes	20,7 » »
gefund. Acidität	20,0 » »
Differenz	0,7 » »

Auf Propyljodid = 100 bezogen, ergeben diese Versuche:

Versuch	n-C^3H^7J	$Al\frac{1}{3}J^1$	J	HJ	C^3H^6
I	100	214,1	—	—	97,63
II	100	308,8	150,0	258,8	—

Es hat in diesem Falle die Zerlegung von C^3H^7J in C^3H^6+HJ, aber auch eine Abspaltung von freiem Jod auf Kosten des Jodwasserstoffs und des Aluminiumjodids stattgefunden.

Die Einwirkung von Aluminiumjodid auf normales Propyljodid wurde ferner noch in der Weise untersucht, dass

Aluminiumfeilspäne 0,66 gr = 72,3 mg-Aeq. = 238,6
mit Jod 4,0 » = 31,61 » » = 104,0
und n-Propyljodid 5,15 » = 30,39 » » = 100,0

in ein Rohr eingeschmolzen und zehn Stunden auf 130° erhitzt wurden. Es hatten sich nach dieser Zeit schöne Tafeln von Aluminiumjodid im obern Theile der Röhre angesetzt, die auch nach weiterem zehnstündigem Erhitzen auf 240° erhalten blieben. Beim Oeffnen der Röhre fand sich, dass kein Propan gebildet war.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

A. Aluminiumchlorid und Propylchlorid:

Seite	Versuch	C^3H^7Cl	$Al\frac{1}{3}Cl^1$	C^3H^6	HCl		Temp.	Dauer der Erhitzung in Stunden
21	a	100	421,74	qual. best.	nicht best.		126^0	9
»	b	100	597,4	»	98,26		128^0	10

B. Aluminiumchlorid und Propyljodid:

		C^3H^7J	$Al\frac{1}{3}Cl^1$	C^3H^8	HJ	J		
19	a	100	245,8	75,73	—	—	130^0	10
»	b	100	245,8	74,57	—	—	130^0	10
27	Ia	100	106,5	—	28,76	52,09	120^0	14
»	Ib	100	100,3	48,03	—	—	120^0	14
»	IIa	100	190,9	—	12,45	54,2	120^0	14
»	IIb	100	190,9	60,84	—	—	120^0	14
»	IIIa	100	53,2	—	27,19	48,23	120^0	14
»	IIIb	100	53,2	61,47	—	—	120^0	14
»	V	100	62,1	63,8	—	—	110^0	6
»	VI	100	40,9	62,19	—	—	110^0	9
»	VII	100	86,9	54,38	—	—	168^0	7
»	VIII	100	51,4	73,85 C^3H^6	—	—	168^0	7
»	IV	100	524,5	108,9	—	—	$\pm 15^0$	4320

C. Aluminiumbromid und Propylchlorid:

		C^3H^7Cl	$Al\frac{1}{3}Br^1$	C^3H^6	HCl			
30	I	100	160,8	72,84	—		140^0	9
»	II	100	259,7	—	110,1		140^0	9

D. Aluminiumbromid und Propyljodid:

		C^3H^7J	$Al\frac{1}{3}Br^1$	C^3H^6	HJ	J		
31	I	100	312,1	97,81	—	—	123^0	17
»	II	100	383,5	—	72,15	44,30	123^0	17

E. Aluminiumjodid und Propylchlorid:

		nC^3H^7Cl	$Al\frac{1}{3}J^1$	C^3H^6	HCl	J		
33	I	100	150,0	88,91	—	—	118^0	18
»	II	100	170,6	—	93,96	55,60	118^0	18

F. Aluminiumjodid und n-Propyljodid:

		nC^3H^7J	$Al\frac{1}{3}J^1$	C^3H^6	HJ	J		
35	I	100	214,1	97,63	—	—	123^0	9
»	II	100	308,8	—	258,8	150,0	128^0	10

Aus dem vorstehend zusammengestellten ergiebt sich zunächst:

dass nur das Aluminiumchlorid und auch dieses nur bei höherer Temperatur aus einem Alkoholjodid einen Grenzkohlenwasserstoff (Propan) bildete, während alle anderen Kombinationen einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (Propylen) lieferten.

Die Menge des hierbei gebildeten Kohlenwasserstoffes steht in keinem einfachen und unveränderlichen Verhältnisse zu der angewandten Quantität an Aluminiumhalogen. Bei der Einwirkung eines Ueberschusses an letzterem war in den Versuchen, bei welchen sich Propylen bildete, die Menge dieses Gases sowie diejenige der entstandenen Salzsäure sehr nahe die bei vollständiger Umsetzung sich berechnende, wenn man die unvermeidlich ziemlich grossen Versuchsfehler berücksichtigt (vgl. die Versuche unter A, B IV, C II, D I, II, E I, II, F I, II).

Bei dem sehr abweichenden Versuch C I, der nur 72,84 Gas ergab, hat wohl beim Aufsammeln des Propylens ein Verlust stattgefunden.

Bei der Bildung von Propan aus Aluminiumchlorid und Propyljodid steigerte sich die Ausbeute an dem Grenzkohlenwasserstoffe nie über etwa 75 Procente der angewandten oder 86 Procente der theoretischen Menge und sank in einzelnen Fällen sogar bis auf ungefähr 50, bez. 57 Procente herab. Die Menge des erhaltenen Gases stand nicht im Verhältniss zu derjenigen des angewandten Aluminiumchlorides: während

bei Einwirkung von 100 Aequivalenten C^3H^7J auf 100, $3Al\frac{1}{3}Cl^1$ (Versuch B I[b]) nur 48,03 Propan aufgesammelt wurden, lieferten 51,4 Aequivalente $Al\frac{1}{3}Cl^1$ auf 100 Aequivalente C^3H^7J 73,85 Aequivalente Propan (Versuch B VIII). Hiernach wird die Umsetzung als eine auf Kontaktwirkung beruhende zu betrachten sein, was auch durch die Versuche B III[a und b] und VI bestätigt wird. Der nicht als Kohlenwasserstoff zu erhaltende Theil des Alkyls in den unter B zusammengestellten Versuchen dürfte in Verbindung mit Aluminiumhalogen im Rückstande geblieben sein, etwa entsprechend den von Gustavson [1]) erhaltenen und beschriebenen Körpern $AlBr^3 . C^4H^8$ und $AlCl^3 . C^4H^8$. Diese Verbindungen werden nach ihm durch Wasser zerlegt unter Abscheidung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, während ihm das Kohlenwasserstoffbromaluminium $AlBr^3 . C^4H^8$ beim Erhitzen mit Aethylbromid auf 100° Bromwasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffe lieferte. Doch war die Zersetzung keine vollständige, indem aus 7,3 gr der Verbindung nur 0,34 gr HBr und 85[cc] Gas erhalten wurden. Bei Anwendung von n-Propylbromid statt der Aethylverbindung erhielt Gustavson neben HBr und Grenzkohlenwasserstoffen auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Aluminiumbromid und Aethylbromid, im zugeschmolzenen Rohre auf 60—70° erhitzt, lieferten ihm neben Bromwasserstoff Grenzkohlenwasserstoffe, während mir sowohl das Chlorid wie das Jodid des Propyls mit Aluminiumbromid Propylen, also einen ungesättigten Kohlenwasserstoff ergaben.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 17, Refer. S. 163.

Worin der eigenthümliche Unterschied in der Wirkung des Aluminiumchlorids auf das Propyljodid (s. Vers. B) gegenüber der zwischen den übrigen Aluminiumhalogenen und den Chloriden oder Jodiden des Propyls begründet ist, und namentlich warum die Kombination Aluminium j o d i d und Propyl c h l o r i d (Versuche D) ein anderes Resultat ergiebt als Aluminium-c h l o r i d und Propyl j o d i d, während doch jene sich zu diesen umsetzen sollten, das lässt sich aus meinen Versuchen nicht erkennen. Es ist dies wohl nur so zu deuten, dass die spaltende Wirkung des Aluminiumchlorides leichter und daher schneller erfolgt, als der Austausch von Chlor und Jod zwischen den beiden Verbindungen, das Propylchlorid daher früher in Propylen und Chlorwasserstoff gespalten wird, ehe es sich mit dem Aluminiumjodid zu Propyljodid umzusetzen vermag. Die Reaktion dürfte überhaupt weit verwickelter sein und von mehr Faktoren abhängen, als sich auf den ersten Blick vermuthen lässt, und es wird zu ihrer Aufklärung noch vieler Arbeit bedürfen. Möge die vorstehende Untersuchung zur Lösung dieser interessanten Frage einst auch das ihrige beitragen.